

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-278949

(43)Date of publication of application : 10.10.2001

(51)Int.Cl.

C08G 59/22
C08J 5/24
// C08L 63:00

(21)Application number : 2001-009943

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 18.01.2001

(72)Inventor : NATSUME NORIMITSU

OKITA HIDEKI

OOSETO HIROKI

NODA SHUNSAKU

(30)Priority

Priority number : 2000015636 Priority date : 25.01.2000 Priority country : JP

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION, PREPREG AND FIBER REINFORCED COMPOSITE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an epoxy resin composition that is excellent in the elastic modulus and a tensile elongation of a resin hardening material and to provide a prepreg by applying this, further more, to provide a fiber reinforced composite material that is excellent in the compressive strength in 0° and the tensile elongation in 90° that applies this epoxy resin composition and a reinforced fiber as a composition element.

SOLUTION: The epoxy resin composition contains composition elements [A] and [B] and a hardening agent [A]: The epoxy resin has an oxazolidone ring in the molecule and an epoxy resin having two epoxy groups [B]: The epoxy resin is shown by the specific structural formula.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(51)IntCl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 8 G 59/22		C 0 8 G 59/22	4 F 0 7 2
C 0 8 J 5/24	C F C	C 0 8 J 5/24	C F C 4 J 0 3 6
// C 0 8 L 63:00		C 0 8 L 63:00	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 11 頁)

(21)出願番号	特願2001－9943(P2001－9943)	(71)出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22)出願日	平成13年1月18日(2001.1.18)	(72)発明者	夏目 憲光 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東 レ株式会社愛媛工場内
(31)優先権主張番号	特願2000－15636(P2000－15636)	(72)発明者	沖田 英樹 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東 レ株式会社愛媛工場内
(32)優先日	平成12年1月25日(2000.1.25)	(72)発明者	大背戸 浩樹 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東 レ株式会社愛媛工場内
(33)優先権主張国	日本（J P）		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物、プリプレグ及び繊維強化複合材料

(57)【要約】
【課題】樹脂硬化物の弾性率と引張伸度に優れるエポキシ樹脂組成物、及びこれを用いてなるプリプレグ、さらにこのエポキシ樹脂組成物と強化繊維を構成要素とする0度圧縮強度と90度引張伸度に優れる繊維強化複合材料を提供すること。
【解決手段】次の構成要素〔A〕、〔B〕、及び硬化剤を含んでなるエポキシ樹脂組成物。
〔A〕：分子内にオキサゾリドン環、及び2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂
〔B〕：特定される構造式で表されるエポキシ樹脂

【特許請求の範囲】

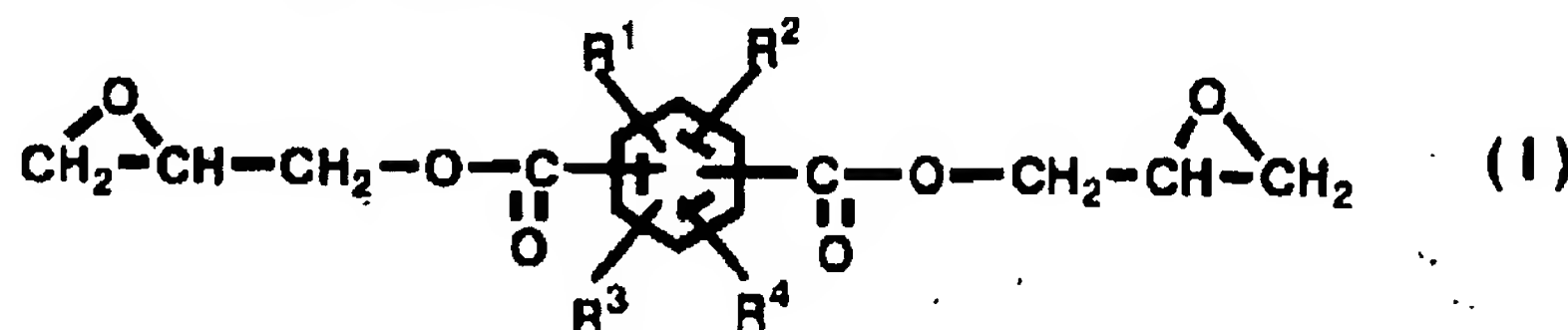
【請求項1】次の構成要素〔A〕、〔B〕、及び硬化剤を含んでなるエポキシ樹脂組成物。

〔A〕：分子内にオキサゾリドン環、及び2個のエポキシ

*シ基を有するエポキシ樹脂

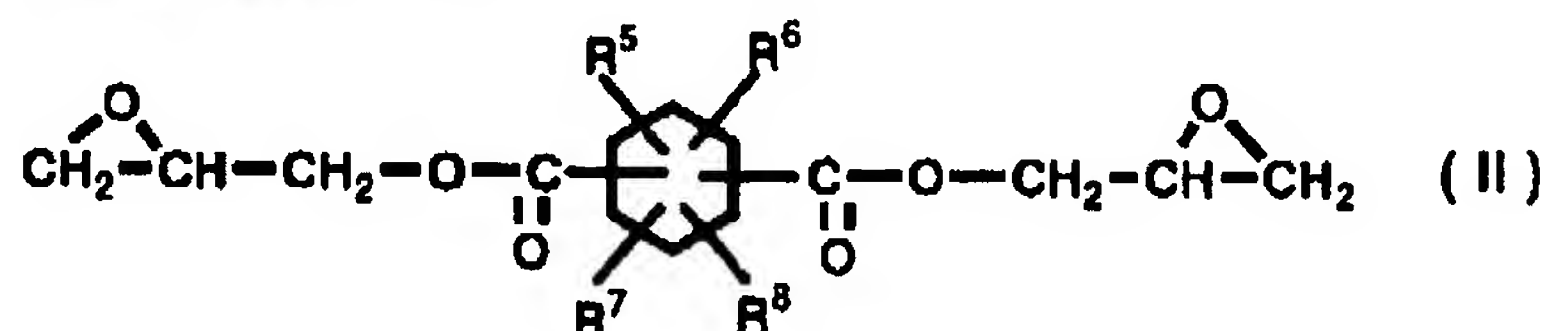
〔B〕：次の一般式(I)、(II)、又は(III)で表されるエポキシ樹脂

〔化1〕



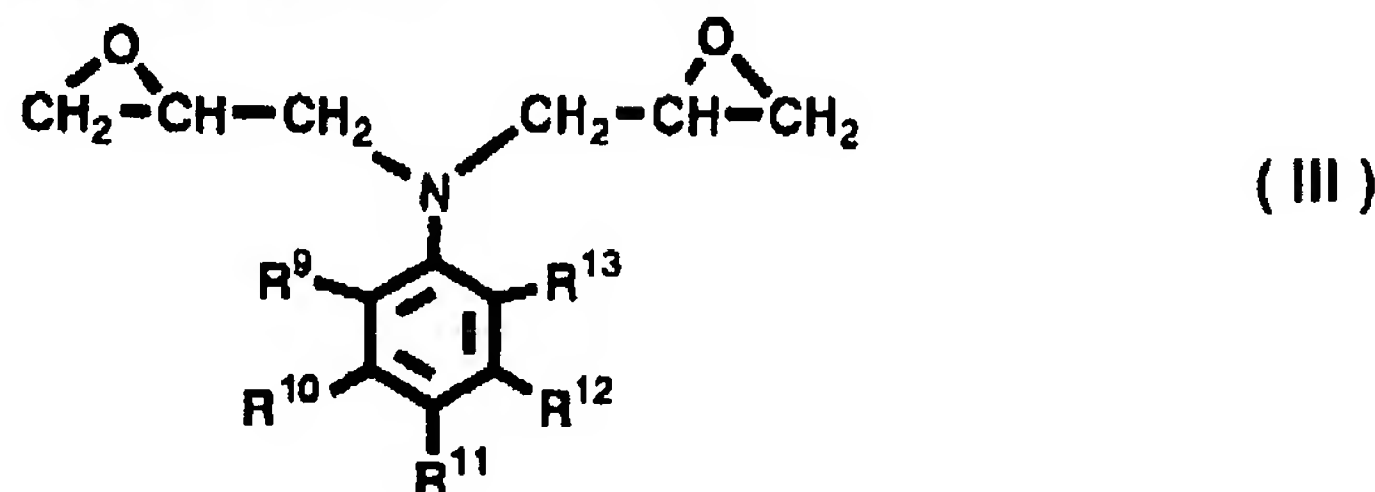
(式中、R¹～R⁴は、それぞれ水素、ハロゲン、炭素数1～8のアルキル基から選ばれる置換基である。)

※〔化2〕



(式中、R⁵～R⁸は、それぞれ水素、ハロゲン、炭素数1～8のアルキル基から選ばれる置換基である。)

★〔化3〕

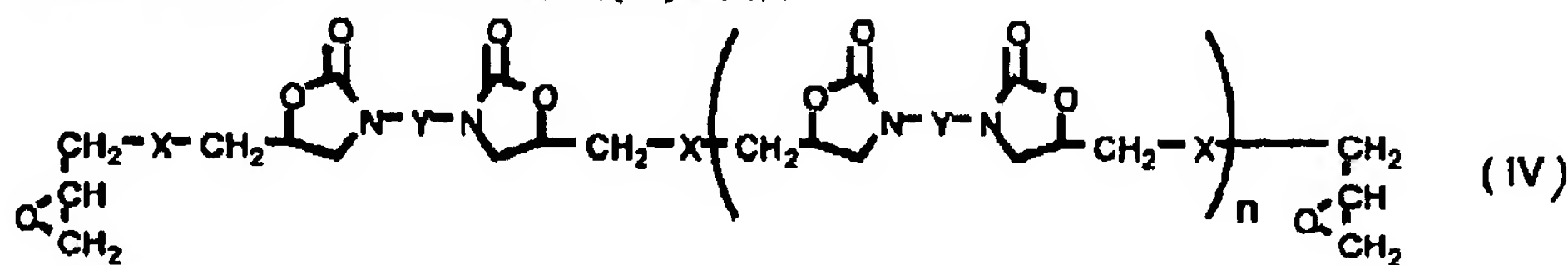


(式中、R⁹～R¹³は、それぞれ水素、ハロゲン、炭素数1～8のアルキル基から選ばれる置換基である。)

☆される請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

30 【化4】

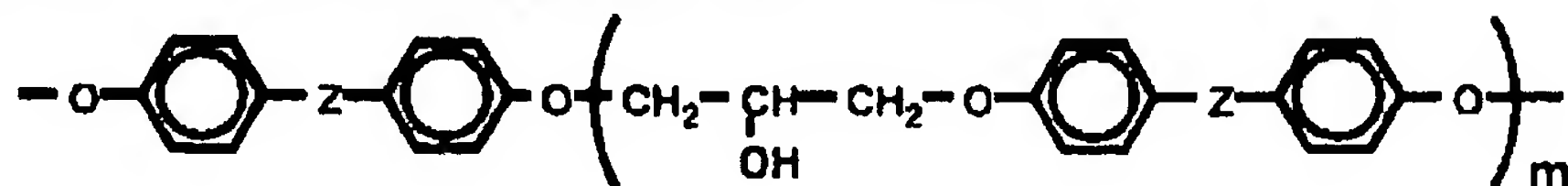
【請求項2】前記構成要素〔A〕が次の一般式(IV)で表す



(式中、nは0以上の整数であり、Yは炭素数6～20の2価の有機基であり、Xは下式で表される置換基である。)

◆る。)

【化5】



(式中、mは0以上の整数であり、Zは、-CH₂-、-CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂-、-SO₂-から選ばれる2価の置換基である。)

【請求項3】分子内に2個のエポキシ基を有する2官能エポキシ樹脂の配合量が、全エポキシ樹脂100重量%に対して、70～100重量%である請求項1又は2記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項4】請求項1～3のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物が、強化繊維に含浸されてなるプリプレグ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エポキシ樹脂組成物、プリプレグ、及び繊維強化複合材料に関する。

50 【0002】

【従来の技術】強化繊維とマトリックス樹脂とからなるブリブレグを中間基材とする繊維強化複合材料は、軽量であり、機械特性に優れることから、スポーツ用途をはじめ、航空宇宙用途、一般産業用途に広く用いられている。特にスポーツ用途では、ゴルフシャフト、釣り竿、テニスやバドミントン等のラケット、ホッケー等のスティック等が重要な用途として挙げられる。

【0003】スポーツ用途では、強化繊維として炭素繊維、マトリックス樹脂としてはエポキシ樹脂が主として用いられる。

【0004】繊維強化複合材料は、各種方法によって製造されるが、強化繊維にマトリックス樹脂が含浸されたシート状中間基材であるブリブレグを介在させることが多い。本方法ではブリブレグを複数枚積層した後、加熱することによって繊維強化複合材料が得られる。

【0005】スポーツ用の繊維強化複合材料、即ち、ゴルフシャフトや釣り竿等は、軽量化が特に要求される分野であるが、軽量化と共に材料の強度を高めることが重要となる。

【0006】そのため、従来は、強化繊維、主として炭素繊維の強度の向上に注力されてきたが、ゴルフシャフトや釣り竿の、特にそれらの内の軽量品種の破壊現象を精密に解析すると、単に炭素繊維の強度を向上させるだけでは、材料の強度は期待した程は高められないことが明らかになってきた。

【0007】ゴルフシャフトや釣り竿は、通常、一方向ブリブレグを方向を変えて数層捲回し積層することにより作製される。

【0008】かかる円筒形状の複合材料は、材料の構成や外力のかかり方（曲げ、捻り等）に依存して破壊のされ方が異なり、いずれかの層の0度（強化繊維と平行な方向）圧縮応力、又は90度（層内で強化繊維と直交する方向）引張応力のいずれかの応力が主要因となって破壊が進行することが多い。

【0009】0度方向の圧縮強度は、強化繊維の圧縮強度に依存するのみならず、マトリックス樹脂の弾性率に*

＊も依存する。よって、マトリックス樹脂の弾性率が高くなると繊維強化複合材料の圧縮強度が高められ、0度方向の圧縮が破壊の主要因となる場合には、その耐破壊性が高められる。

【0010】一方、90度方向の引張が破壊の主要因となる場合には、繊維強化複合材料の90度方向の引張伸度が大きい程、その耐破壊性は高められる。90度方向の引張伸度は、マトリックス樹脂の引張伸度に依存する。

10 【0011】したがって、材料構成や外力の掛かり方に依存せず、高い強度を発現する繊維強化複合材料を得るためには、マトリックス樹脂の弾性率と引張伸度を共に向上させる必要があるが、マトリックス樹脂の弾性率と引張伸度はトレードオフの関係に在るため、多様な方向からの破壊応力に優れた耐性を発現する、ゴルフシャフトや釣り竿等のスポーツ用品に特に好適に用いられる繊維強化複合材料は従来は得難いものであった。

【0012】

20 【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、かかる従来技術の問題点に鑑み、樹脂硬化物の弾性率と引張伸度に優れるエポキシ樹脂組成物、及びこれを用いたブリブレグ、さらにこれを用いて得られる、0度圧縮強度と90度引張伸度に優れる繊維強化複合材料を提供せんとするものである。

【0013】

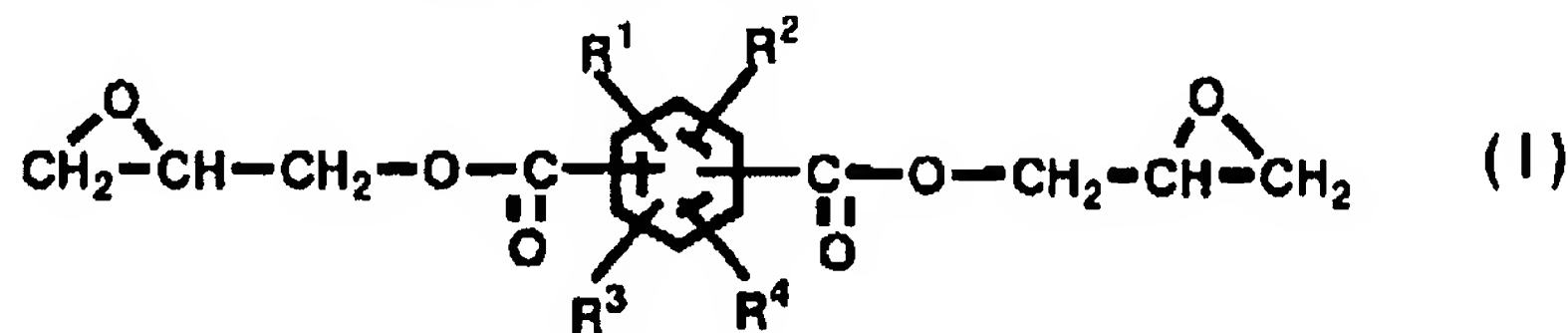
【課題を解決するための手段】かかる課題を解決するために、本発明のエポキシ樹脂組成物は次の構成を有する。すなわち、次の構成要素【A】、【B】、及び硬化剤を含んでなるエポキシ樹脂組成物である。

30 【A】：分子内にオキサゾリドン環、及び2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂

【B】：次の一般式(I)、(II)、又は(III)で表されるエポキシ樹脂

【0014】

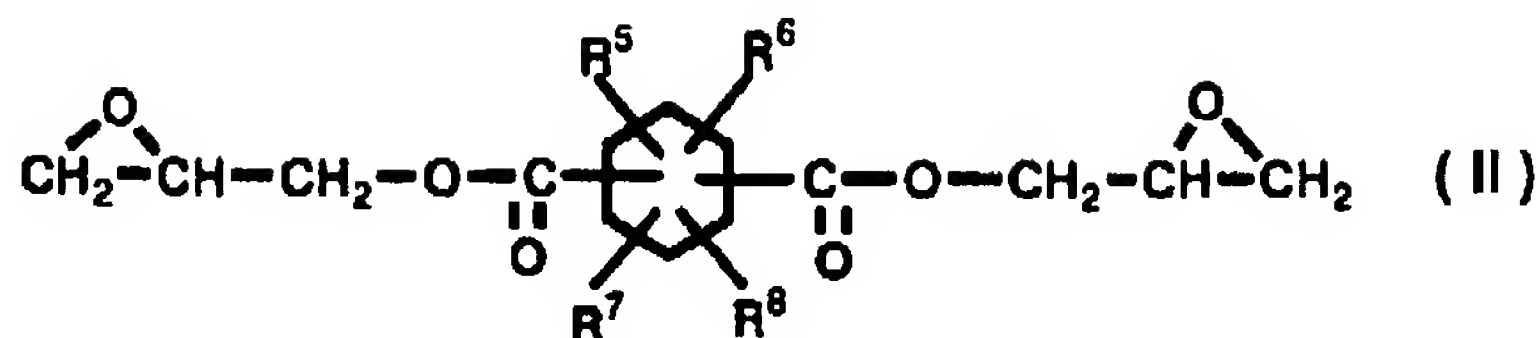
【化6】



【0015】（式中、R¹～R⁴は、それぞれ水素、ハロゲン、炭素数1～8のアルキル基から選ばれる置換基である。）

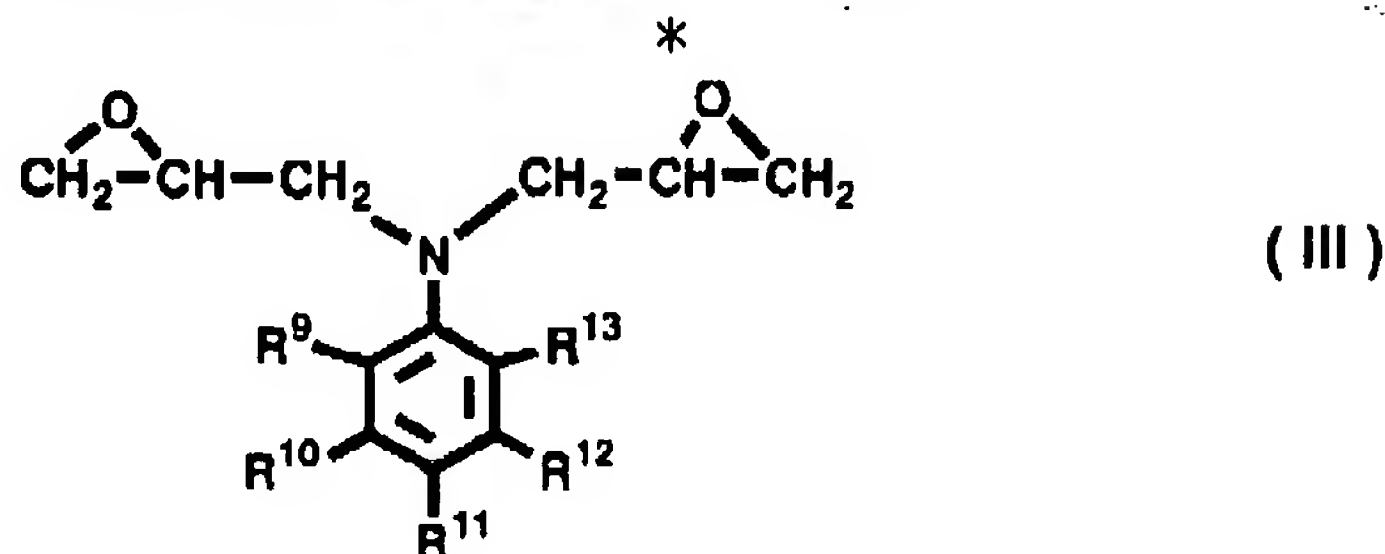
【0016】

【化7】



【0017】（式中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ水素、ハロゲン、炭素数1～8のアルキル基から選ばれる置換基である。）

*【0018】
【化8】



【0019】（式中、 $R^9 \sim R^{13}$ は、それぞれ水素、ハロゲン、炭素数1～8のアルキル基から選ばれる置換基である。）

また、本発明によるブリブレグは次の構成を有する。すなわち、前記エポキシ樹脂組成物が、強化繊維に含浸されてなるブリブレグである。

【0020】さらに、本発明による繊維強化複合材料は、次の構成を有する。すなわち、前記エポキシ樹脂組成物の硬化物と、強化繊維を構成要素とする繊維強化複※

※合材料である。

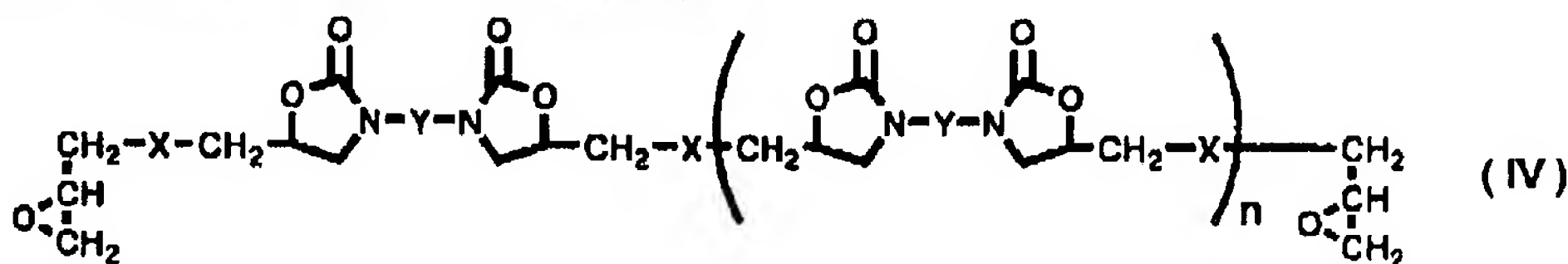
【0021】

20 【発明の実施の形態】本発明における構成要素〔A〕

は、分子内にオキサゾリドン環、及び2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂であり、好ましくは次の一般式(I')で表されるエポキシ樹脂であるのが良い。

【0022】

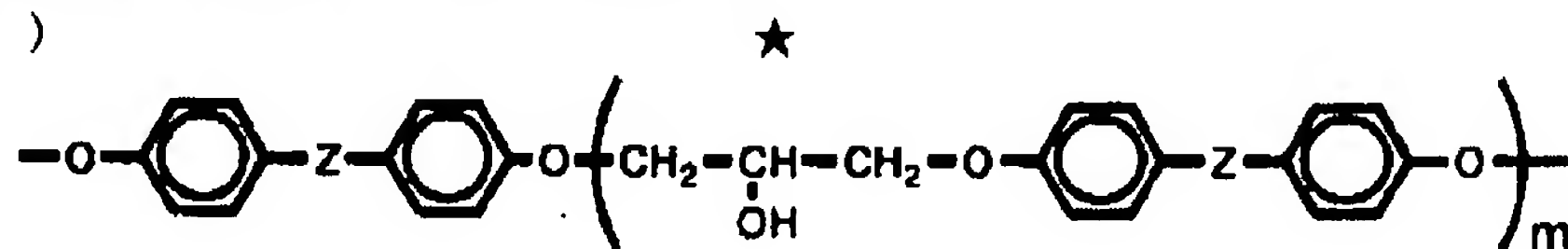
【化9】



【0023】（式中、nは0以上の整数であり、Yは炭素数6～20の2価の有機基であり、Xは下式で表される置換基である。）

★【0024】

【化10】



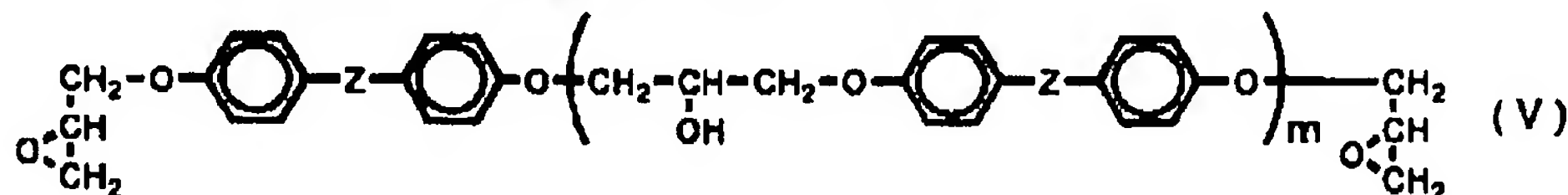
【0025】(式中、mは0以上の整数であり、Zは、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ から選ばれる2価の置換基である。)

一般式(IV)で表されるエポキシ樹脂は、例えば、次の一般式(V)で表されるエポキシ樹脂と、次の一般式(VI)で表されるジイソシアネートを三級アミン、四級アンモニウ

40☆ウム塩、四級ホスホニウム塩、シクロアミジンまたはその塩、金属塩化物／ホスフィンオキシド、三フッ化ホウ素アミン錯体、繊維金属キレート錯体等の触媒の存在下に加熱して得られうるものである。

【0026】

【化 1 1】



【0027】（ここで、 m は0以上の整数であり、 Z

50 は、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ から選ばれ

る2価の置換基である。)

OCN-Y-NCO (VI)

(式中、Yは炭素数6~20の2価の有機基である。)
ここに一般式(V)で表されるエポキシ樹脂の具体例としては、後述するビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂等が挙げられ、一般式(VI)で表されるジイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

【0028】一般式(V)で表されるエポキシ樹脂と一般式(VI)で表されるジイソシアネートから、構成要素

【A】を得るには、例えば、特開昭48-103570号公報、特開昭49-37999号公報、特開昭49-94798号公報、特開昭49-93491号公報、特開昭50-136398号公報、特開昭50-117771号公報、米国特許第3313747号、米国特許第3334110号、米国特許第3702839号、米国特許第3721650号、米国特許第3737406号等の開示された方法によるのが好ましい。

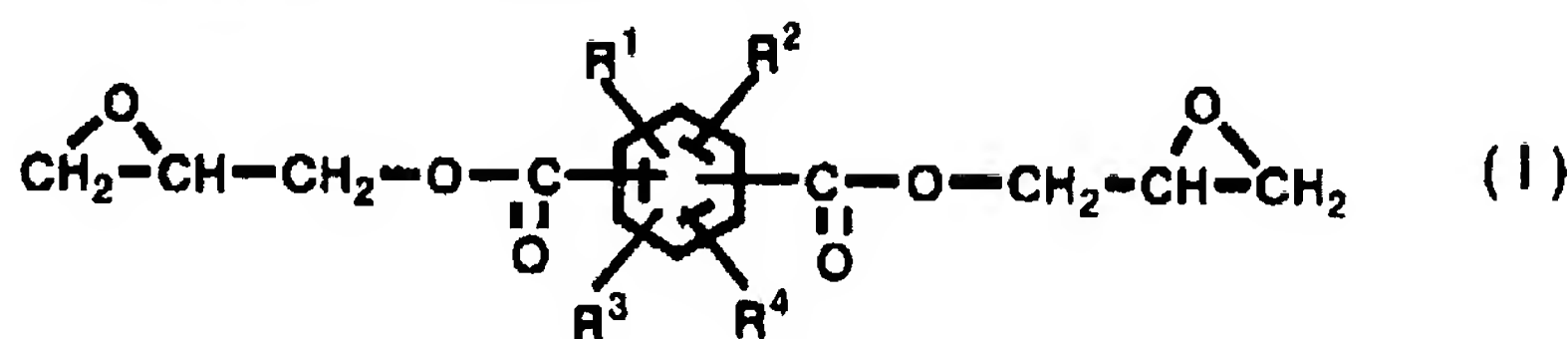
【0029】一般式(VI)で表されるエポキシ樹脂の市販*

*品としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とトリレンジイソシアネートの反応物である旭チバ社のXAC4151(エポキシ当量412)、XAC4152(エポキシ当量338)、又は、エー・シー・アール社のACRエポキシR-1206(エポキシ当量200)、エー・シー・アール社のACRエポキシR-1348(エポキシ当量350)等を使用することができる。

【0030】一般式(VI)で表されるエポキシ樹脂は、1種でも複数種用いても良い。一般式(VI)で表されるエポキシ樹脂の配合量(複数種用いる場合はその合計量)は全エポキシ樹脂100重量%に対して、5~80重量%、好ましくは10~60重量%とするのが良い。5重量%未満であるとマトリックス樹脂、即ち、エポキシ樹脂の硬化物(以下、樹脂硬化物と略記)の引張伸度が低下することがあり、80重量%を超えると、樹脂硬化物の弾性率が低下することがある。

【0031】本発明における構成要素【B】は、次の一般式(I)、(II)、又は(III)で表されるエポキシ樹脂である。

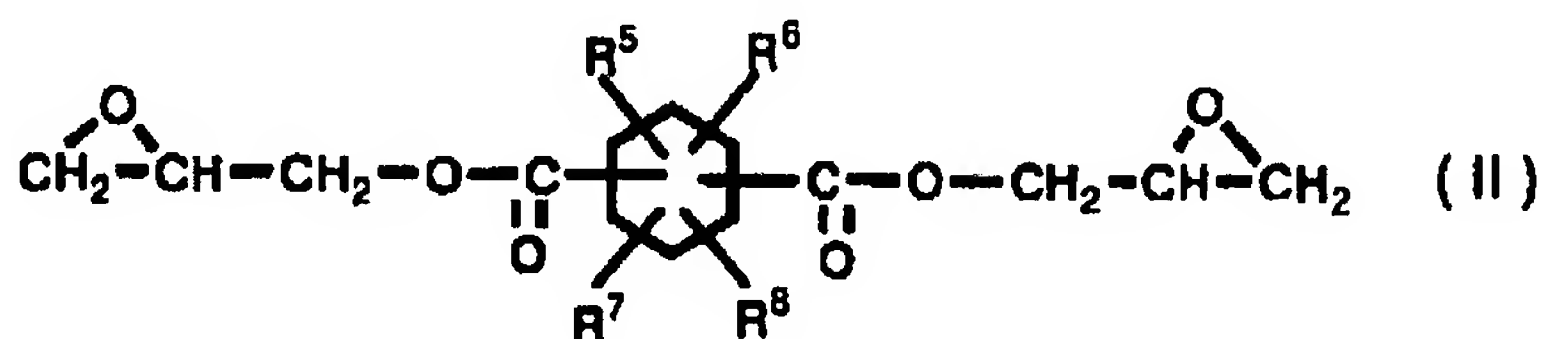
【0032】
【化12】



【0033】(式中、R¹~R⁴は、それぞれ水素、ハロゲン、炭素数1~8のアルキル基から選ばれる置換基である。)

※【0034】

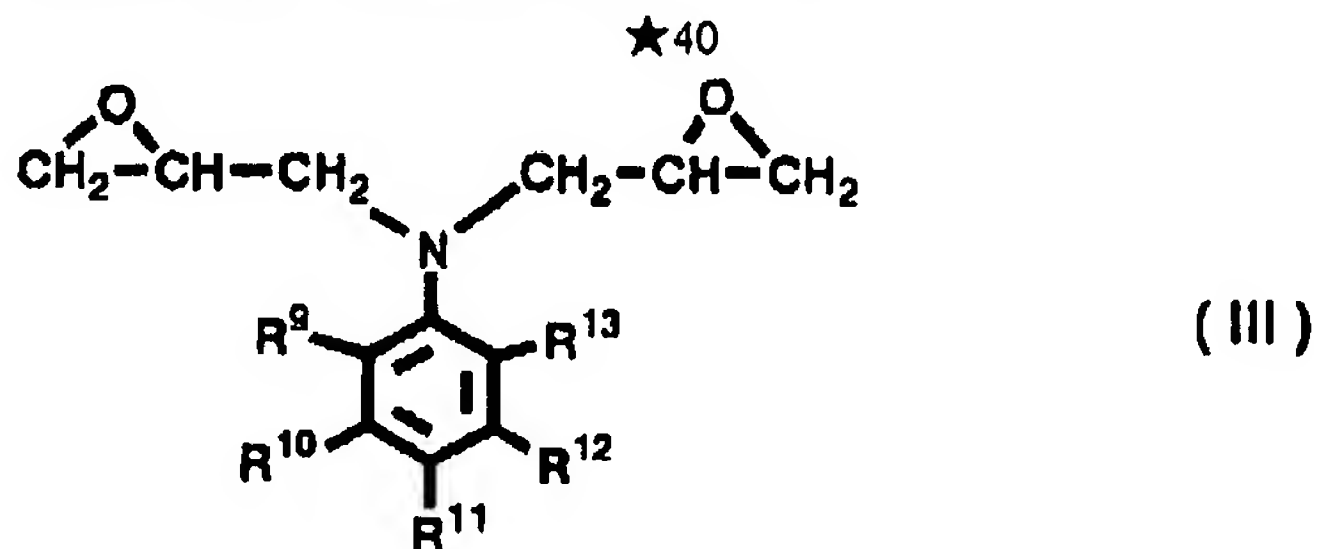
【化13】



【0035】(式中、R¹~R⁴は、それぞれ水素、ハロゲン、炭素数1~8のアルキル基から選ばれる置換基である。)

★【0036】

【化14】



【0037】(式中、R⁹~R¹³は、それぞれ水素、ハロゲン、炭素数1~8のアルキル基から選ばれる置換基である。)

一般式(I)で表されるエポキシ樹脂は、例えば、フタル

酸、イソフタル酸、テレフタル酸又はそれらの置換基誘導体とエピクロロヒドリンの反応により得られうるものであり、具体的には、フタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル等が挙げられる。

【0038】一般式(II)で表されるエポキシ樹脂は、例えば、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸又はそれらの置換基誘導体とエピクロロヒドリンの反応により得られうるものであり、具体的には、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロイソフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロテレフタル酸ジグリシジルエステル等が挙げられる。

【0039】一般式(III)で表されるエポキシ樹脂は、例えば、アニリン又はその置換基誘導体とエピクロロヒドリンの反応により得られうるものであり、具体的には、N、N-ジグリシジルアニリン、N、N-ジグリシジロートルイジン等が挙げられる。

【0040】また、構成要素[B]の配合量(複数種用いる場合はその合計量)は、全エポキシ樹脂100重量%に対して、10~60重量%、好ましくは20~50重量%とするのが良い。10重量%未満であると、樹脂硬化物の弾性率が低下することがあり、60重量%を超えると樹脂硬化物の引張伸度が低下することがある。

【0041】尚、構成要素[A]や構成要素[B]以外の2官能エポキシ樹脂使用することができる。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ビスフェノールAとエピクロロヒドリンの反応により得られるエポキシ樹脂)、ビスフェノールF型エポキシ樹脂(ビスフェノールFとエピクロロヒドリンの反応により得られるエポキシ樹脂)、ビスフェノールS型エポキシ樹脂(ビスフェノールSとエピクロロヒドリンの反応により得られるエポキシ樹脂)等の前記した構成要素[A]や[B]以外の2官能エポキシ樹脂もそれぞれの目的に応じて使用できる(エポキシ基1個について1官能と称し、例えば、分子内に2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂を2官能エポキシ樹脂と称する)以下、“ ”で囲って表記した製品名は、登録商標、又は未登録の商標を示すものとする。

【0042】ビスフェノールA型エポキシ樹脂の市販品としては、“エビコート”825、(エポキシ当量172~178)“エビコート”828(エポキシ当量184~194)、“エビコート”834(エポキシ当量230~270)、“エビコート”1001(エポキシ当量450~500)、“エビコート”1004(エポキシ当量875~975)、“エビコート”1009(エポキシ当量2400~3300)(以上、油化シェルエポキシ(株)製)、“エボトート”YD-128(エポキシ当量184~194、東都化成(株)製)、“エビクロン”840(エポキシ当量180~190)、“エ

ビクロン”850(エポキシ当量184~194)、“エビクロン”830(エポキシ当量165~185)、“エビクロン”1050(エポキシ当量450~500)(以上、大日本インキ化学工業(株)製)、“スミエポキシ”ELA-128(エポキシ当量184~194、住友化学(株)製)、DER331(エポキシ当量182~192、ダウケミカル社製)等を使用することができる。

【0043】ビスフェノールF型エポキシ樹脂の市販品としては、“エビコート”806、(エポキシ当量160~170)、“エビコート”807(エポキシ当量160~175)、“エビコート”4004P(エポキシ当量880)、“エビコート”4007P(エポキシ当量2270)、“エビコート”4010P(エポキシ当量4400)(以上、油化シェルエポキシ(株)製)、“エビクロン”830、(エポキシ当量165~180、大日本インキ化学工業(株)製)等を使用することができる。

【0044】ビスフェノールS型エポキシ樹脂の市販品としては、“エビクロン”EXA-1514(エポキシ当量305)、“エビクロン”EXA-4023(エポキシ当量250)、“エビクロン”EXA-4031(エポキシ当量210)、(以上、大日本インキ化学工業(株)製)等を使用することができる。

【0045】上記したような2官能エポキシ樹脂の配合量は、樹脂硬化物の引張伸度を向上させる観点から、全エポキシ樹脂100重量%に対して、70~100重量%、好ましくは80~100重量%とするのが良い。

【0046】本発明では、分子内における2個のエポキシ基の間隔が特に大きな2官能エポキシ樹脂、例えば、エポキシ当量が350以上の2官能エポキシ樹脂を用いるのが好ましい。かかる2官能エポキシ樹脂を用いることにより、樹脂硬化物の架橋点間距離がさらに高められ、樹脂硬化物の引張伸度が大きく向上する。

【0047】使用するエポキシ樹脂のエポキシ当量は400~10000、好ましくは400~6000の範囲内であるのが良い。10000を越えると、得られる繊維強化複合材料(以下、単に複合材料という)の耐熱性が低下したり、樹脂組成物の粘度が上昇し、プリプレグの取り扱い性が悪化することがある。

【0048】また、樹脂硬化物の弾性率を高めるため、分子内に3個以上のエポキシ基を含むエポキシ樹脂を配合することもできる。

【0049】かかる3官能以上のエポキシ樹脂の配合量は、架橋密度が高められる一方で樹脂硬化物の引張伸度が損なわれる副作用を有効に抑止するため、全エポキシ樹脂100重量%に対して、0~30重量%、好ましくは0~10重量%とするのが良い。

【0050】3官能以上のエポキシ樹脂の具体例としては、例えば、ノボラック型エポキシ樹脂(ノボラックと

エピクロロヒドリンの反応により得られるエポキシ樹脂)やテトラキス(グリシジルオキシフェニル)エタンやトリス(グリシジルオキシ)メタンのようなグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、及びテトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルアミノフェノール、トリグリシジルアミノクレゾール、テトラグリシジルキシリレンジアミンのようなグリシジルアミン型エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0051】ノボラック型エポキシ樹脂の市販品としては、“エピコート”152(エポキシ当量172~179)、
10 “エピコート”154(エポキシ当量176~181)(以上、油化シェルエポキシ(株)製)、DER438(エポキシ当量176~181、ダウケミカル社製)、“アラルダイト”EPN1138(エポキシ当量176~181、チバ社製)、“アラルダイト”EPN1139(エポキシ当量172~179、チバ社製)等を使用することができる。

【0052】テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンの市販品としては、“スミエポキシ”ELM434(住友化学社製、エポキシ当量110~130)等を使用するこ
20 とができる。

【0053】トリグリシジルアミノフェノールの市販品としては、トリグリシジル-m-アミノフェノールである
“スミエポキシ”ELM120(エポキシ当量118、住友化学社製)、及びトリグリシジル-p-アミノフェノールである“アラルダイト”MY0510(チバ社製、エポキシ当量94~107)等を使用することができる。

【0054】硬化剤としては、例えば、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンのような芳香
30 族アミン、トリエチレンテトラミン、イソホロンジアミン等の脂肪族アミン、イミダゾール誘導体、ジシアンジアミド、テトラメチルグアニジン、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物のようなカルボン酸無水物、アジピン酸ヒドラジド等のカルボン酸ヒドラジド、カルボン酸アミド、ポリフェノール化合物、ポリメルカプタン、三フッ化ホウ素エチルアミン錯体のようなルイス酸錯体等を使用することができる。

【0055】本発明では、これら硬化剤とエポキシ樹脂とを反応させて得られる、硬化活性の高い付加化合物
40 (アダクト化合物)を用いることもできる。また、これら硬化剤をマイクロカプセル化したものは、ブリブレッグの保存安定性を高める観点から、好適である。

【0056】これら硬化剤には、樹脂の硬化活性を高めるため、硬化促進剤を組み合わせる用いることができる。例えば、ジシアンジアミドに、硬化促進剤として尿素誘導体又はイミダゾール誘導体を組み合わせる例、カルボン酸無水物やポリフェノール化合物に、硬化促進剤として第三アミンやイミダゾール誘導体を組み合わせる例等が挙げられる。

【0057】尿素誘導体としては、第二アミンとイソシアネートの反応により得られる化合物、例えば、3-フェニル-1,1-ジメチル尿素、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素(DCMU)、3-(3-クロロ-4-メチルフェニル)-1,1-ジメチル尿素、2,4-ビス(3,3-ジメチルウレイド)トルエン等が好ましく用いられる。

【0058】本発明では、エポキシ樹脂組成物に、高分子化合物、有機粒子、無機粒子等の任意の成分をそれぞれ
の目的に応じて配合することができる。

【0059】高分子化合物としては、エポキシ樹脂に可溶な熱可塑性樹脂が好適に用いられる。かかる熱可塑性樹脂の配合により、樹脂の粘度の制御性、ブリブレッグの取り扱い性、又はマトリックス樹脂と強化繊維との接着性が改善される。

【0060】エポキシ樹脂に可溶な熱可塑性樹脂としては、エポキシ樹脂との相溶性及び強化繊維との接着性の観点から、水素結合性の官能基を有する熱可塑性樹脂が好ましい。

【0061】水素結合性の官能基としては、アルコール性水酸基、アミド基、イミド基、スルホニル基等が挙げられる。また、アルコール性水酸基を有する熱可塑性樹脂としては、ポリビニルホルマールやポリビニルブチラール等のポリビニルアセタール樹脂、フェノキシ樹脂等、アミド基を有する熱可塑性樹脂としては、ポリアミド等、イミド基を有する熱可塑性樹脂としてはポリイミド等、スルホニル基を有する熱可塑性樹脂としては、ポリスルホン等がそれぞれ挙げられる。

【0062】かかるポリアミド、ポリイミド及びポリスルホンは、主鎖にエーテル結合、カルボニル基等の官能基を有するものでも良く、また、ポリアミドは、アミド基の窒素原子に置換基を有するものでも良い。

【0063】水素結合性の官能基を有する熱可塑性樹脂の市販品としては、例えば、ポリビニルアセタール樹脂として、“デンカブチラール”及び“デンカホルマール”(電気化学工業(株)製)、“ビニレック”(チッソ(株)製)、フェノキシ樹脂として、“UCAR”PKHP(ユニオンカーバイド社製)、ポリアミド樹脂として“マクロメルト”(ヘンケル白水(株)製)、“アミラン”CM4000(東レ(株)製)、ポリイミドとして“ウルテム”(ジェネラル・エレクトリック社製)、“Matrimid”5218(チバ社製)、ポリスルホンとして“Victrex”(三井東圧化学(株)製)、“UDE L”(ユニオン・カーバイド社製)等を使用することができる。

【0064】本発明では、エポキシ樹脂に可溶な熱可塑性樹脂は、エポキシ樹脂組成物に適度な粘弾性を与え、良質な複合材料が得られるため、全エポキシ樹脂100重量部に対して、1~20重量部、好ましくは1~10
50 重量部配合するのが好ましい。

【0065】本発明では、樹脂の靱性や、得られる複合材料の耐衝撃性を高めるため、エポキシ樹脂組成物にゴム粒子及び熱可塑性樹脂粒子等の有機粒子を配合することができる。

【0066】ゴム粒子としては、架橋ゴム粒子、及び架橋ゴム粒子の表面に異種ポリマーをグラフト重合したコアシェルゴム粒子が、取り扱い性等の観点から好ましく用いられる。

【0067】架橋ゴム粒子の市販品としては、カルボキシル変性のブタジエン-アクリロニトリル共重合体の架橋物からなるXER-91（日本合成ゴム工業社製）、アクリルゴム微粒子からなるCX-MNシリーズ（日本触媒（株）製）、YR-500シリーズ（東都化成（株）製）等を使用することができる。

【0068】コアシェルゴム粒子の市販品としては、例えば、ブタジエン・メタクリル酸アルキル・スチレン共重合物からなる“バラロイド”EXL-2655（呉羽化学工業（株）製）、アクリル酸エステル・メタクリル酸エステル共重合体からなる“スタフィロイド”AC-3355、TR-2122（武田薬品工業（株）製）、アクリル酸ブチル・メタクリル酸メチル共重合物からなる“PARALOID”EXL-2611、EXL-3387（Rohm&Haas社製）等を使用することができる。

【0069】熱可塑性樹脂粒子としては、ポリアミド粒子やポリイミド粒子が好ましく用いられ、ポリアミド粒子の市販品として、東レ（株）製、SP-500、ATOCHEM社製“オルガソール”等を使用することができる。

【0070】本発明では、樹脂組成物の増粘等のレオロジー制御、揺変性付与のため、エポキシ樹脂組成物にシリカ、アルミナ、スメクタイト、合成マイカ等の無機粒子を配合することができる。

【0071】本発明によるエポキシ樹脂組成物は、それによるマトリックス樹脂、即ち、樹脂硬化物が弾性率と引張伸度を高レベルで両立するものであり、具体的には、130℃、2時間で硬化して得られる樹脂硬化物の引張伸度が、3～10%、好ましくは5～10%であり、また、同条件で硬化して得られる樹脂硬化物の曲げ弾性率は、3.7～5GPa、好ましくは3.9～5GPaといった特性を有するものである。

【0072】本発明において用いる強化繊維としては、ガラス繊維、炭素繊維、黒鉛繊維、アラミド繊維、ポロン繊維、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維等が好ましい。これらの繊維を2種以上混合して用いても構わないが、より軽量で、より耐久性の高い成形品を得るために、炭素繊維や黒鉛繊維を用いるのが良い。

【0073】軽量で高強度なゴルフシャフトや釣り竿等のスポーツ用品を製造するためには、少量の材料で十分な製品の剛性を発現させ得るように、炭素繊維の中でも、より弾性率の高いもの、具体的には、引張弾性率が200～800GPa、好ましくは220～800GPa

aのものを用いるのが良い。

【0074】本発明による複合材料は、ゴルフシャフト、釣り竿、ラケット等のスポーツ用品の製造にあたっては、例えば、強化繊維にエポキシ樹脂組成物を含浸させたプリプレグを作製し、これを積層して加熱硬化して作製する方法が適用できる。

【0075】ここに強化繊維の形態や配列は特に限定されず、例えば、一方向に引き揃えた長繊維、単一のトウ、織物、マット、ニット、組み紐等が採用できる。

【0076】本発明によるプリプレグは、マトリックス樹脂をメチルエチルケトン、メタノール等の溶媒に溶解して低粘度化し、含浸させるウェット法と、加熱により低粘度化し、含浸させるホットメルト法（ドライ法）等により作製することができる。

【0077】ウェット法は、強化繊維をエポキシ樹脂組成物の溶液に浸漬した後引き上げ、オープン等を用いて溶媒を蒸発させる方法であり、ホットメルト法は、加熱により低粘度化したエポキシ樹脂組成物を直接強化繊維に含浸させる方法、又は一旦エポキシ樹脂組成物を離型紙等の上にコーティングしたフィルムを作成しておき、次いで強化繊維の両側又は片側から前記フィルムを重ね、加熱加圧することにより強化繊維に樹脂を含浸させる方法である。ホットメルト法によれば、プリプレグ中に残留する溶媒が実質上皆無となるため好ましい。

【0078】得られたプリプレグを積層後、積層物に圧力を付与しながら樹脂を加熱硬化させる方法等により、本発明による複合材料が作製される。

【0079】ここで熱及び圧力を付与する方法には、プレス成形法、オートクレーブ成形法、バッキング成形法、ラッピングテープ法、内圧成形法等が採用され、特にスポーツ用品に関しては、ラッピングテープ法、内圧成形法が好ましく採用できる。

【0080】ラッピングテープ法は、マンドレル等の芯金にプリプレグを巻いて、円筒状の成形体を得る方法であり、ゴルフシャフトや釣り竿等の棒状体を作製する際に好適である。具体的には、マンドレルにプリプレグを巻き付け、プリプレグの固定及び圧力付与のために、プリプレグの外側に熱可塑性樹脂フィルムからなるラッピングテープを巻き付け、オープン中で樹脂を加熱硬化させた後、芯金を抜き去って円筒状の成形体を得る。

【0081】内圧成形法は、熱可塑性樹脂のチューブ等の内圧付与体にプリプレグを巻きつけたプリフォームを金型中にセットし、次いで内圧付与体に高圧の気体を導入して圧力をかけると同時に金型を加熱し成形する方法である。ゴルフシャフト、バット、テニスやバトミントンのラケットのような複雑な形状物を成形する際に好適に用いられる。

【0082】尚、本発明による複合材料は、プリプレグを介さず、エポキシ樹脂組成物を直接強化繊維に含浸させた後、加熱硬化せしめる方法、例えばハンド・レイア

ップ法、フィラメント・ワインディング法、ブルトルーション法、レジン・インジェクション・モールドイング法、レジン・トランスファー・モールドイング法等の成形法によっても作製できる。これら方法では、エポキシ樹脂からなる主剤と硬化剤との2液を使用直前に混合して樹脂組成物を調製するのが好ましい。

【0083】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、樹脂硬化物の引張伸度、曲げ弾性率の測定、プリブレグの作製、複合材料の作製、0度圧縮強度、90度引張伸度の測定は次のような条件で行った。

A. 樹脂硬化物の引張伸度

樹脂組成物を80℃に加熱して、モールドに注入し、130℃のオーブンで2時間硬化して、厚さ2mmの樹脂硬化物の板を作成した。次に、樹脂硬化物の板よりJIS K7113に従い、小型1(1/2)号形試験片を切り出し、引張伸度を求めた。

B. 樹脂硬化物の曲げ弾性率

樹脂組成物を80℃に加熱して、モールドに注入し、130℃のオーブンで2時間硬化して、厚さ2mmの樹脂硬化物の板を作成した。次に、樹脂硬化物の板より、幅10mm、長さ60mmの試験片を切り出し、スパン間32mmの3点曲げを測定し、JIS K7203に従い曲げ弾性率を求めた。

C. プリブレグの作製

エポキシ樹脂組成物をリバースロールコーターを用いて離型紙上に塗布して樹脂フィルムを作製した。次にシート状に一方向に配列させた引張弾性率294GPaの炭素繊維“トレカ”M30GC(東レ(株)製)に樹脂フィルム2枚を炭素繊維の両面から重ね、加熱加圧により樹脂を含浸させ、炭素繊維の目付が125g/m²、マトリックス樹脂の重量分率が24%の一方向プリブレグを作製した。

D. 複合材料の作製

一方向プリブレグを強化繊維の方向が同一になるよう所定枚数積層後、オートクレーブを用いて135℃で2時

間、0.29MPaで成形し複合材料の板状体を得た。

E. 複合材料の0度圧縮強度

一方向プリブレグを11枚積層して得た複合材料の板状体から、ASTM D695に従い、幅12.7mm、長さ79.4mmの試験片を作成し、圧縮強度を測定した。

F. 複合材料の90度引張伸度

一方向プリブレグを21枚積層して得た複合材料の板状体から、ASTM D3039に従い、幅25.4mm、長さ38.1mmの試験片を作成し、引張試験を行い、伸度を求めた。

(実施例1~7)表1に示す、一般式(I)、(II)、又は(III)で表されるエポキシ樹脂と一般式(IV)で表されるエポキシ樹脂とを混合し、ニーダーで混練して樹脂組成物を調製した。

【0084】さらに、この樹脂組成物から上述の方法により樹脂硬化物の板状体を作製し、その引張伸度、曲げ弾性率を測定した。

【0085】表1に示すとおり、いずれも弾性率と引張伸度が高い値を示した。次いで、これらの樹脂組成物を用いて上述した方法により一方向プリブレグを作製し、これらを積層、硬化せしめて複合材料を作製し、0度圧縮強度、90度引張伸度を測定した。

【0086】表1に示すとおり、いずれの例も0度圧縮強度と90度引張伸度が高い値を示した。

(比較例1)表1に示す樹脂を混合し、ニーダーで混練して樹脂組成物を調製した。

【0087】表1に示すとおり、弾性率と引張伸度が低めの値を示した。次いで、これらの樹脂組成物を用いて上述した方法により一方向プリブレグを作製し、これらを積層、硬化せしめて複合材料を作製し、0度圧縮強度、90度引張伸度を測定した。

【0088】表1に示すとおり、本例では、0度圧縮強度と90度引張伸度が低めの値を示した。

【0089】

【表1】

表1.

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1
構成要素 [A] XAC4151 (旭硝子社製、チタジリトリン環含有2官能IP'杉樹脂) XAC4152 (旭硝子社製、チタジリトリン環含有2官能IP'杉樹脂)	60 —	— 70	60 —	— 60	— 60	60 —	— 70	— —
構成要素 [B] フタル酸グリジリルエーテル (一般式 (I) のIP'杉樹脂) ヘキサメチレンジクロム酸グリジリルエーテル (一般式 (II) のIP'杉樹脂) ジメチルグリジリルエーテル (一般式 (III) のIP'杉樹脂)	40 — —	30 — —	— 40 —	30 — —	— 30 —	— — 40	— — 30	— — —
その他樹脂成分 “エピコート” 828 (油化シエールエポキシ(株)製、2官能IP'杉樹脂) “エピコート” 154 (油化シエールエポキシ(株)製、多官能IP'杉樹脂) “スミレックス” ELN120 (住友化学工業(株)製、多官能IP'杉樹脂) “ヒコレック” K (チタ(株)製、多官能IP'杉樹脂 (熱可塑性樹脂))	— — — 3	— — — 3	— — — 3	10 — — 3	10 — — 3	— — — 3	— — — 3	30 50 20 —
硬化剤 ジブチルジチオ 硬化助剤 3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素	3.5 3	3.5 3	3.5 3	3.5 3	3.5 3	3.5 3	3.5 3	3.5 3
樹脂硬化物物性 曲げ弾性率 (GPa) 引張強度 (%)	4.4 3	4.2 4	4.2 4	4.2 5	3.9 5	4.4 4	4.3 5	3.6 2
繊維強化複合材料物性 0°圧縮強度 (GPa) 90°引張強度 (%)	1.98 0.7	1.95 0.9	1.97 0.7	1.96 0.8	1.96 0.8	1.98 0.8	1.97 0.9	1.78 0.4

【0090】

【発明の効果】本発明によれば、樹脂硬化物の弾性率と引張強度に優れたエポキシ樹脂組成物、及びこれを用いたプリプレグ、さらにこのエポキシ樹脂組成物と強

化繊維を構成要素とする、0度圧縮強度と90度引張強度に優れた複合材料を提供することができ、かかる複合材料は、スポーツ用途、航空宇宙用途、一般産業用途等、極めて広範囲な用途に好ましく適用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 野田 俊作
愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東
レ株式会社愛媛工場内

F ターム(参考) 4F072 AA04 AA07 AB06 AB08 AB09
AB10 AB22 AB29 AB30 AD23
AD27 AD28 AD30 AD34 AG03
AL04 AL05
4J036 AD01 AD08 AG01 AG07 AH01
CB20 DB06 DB15 DC06 DC10
DC30 DC31 DC35 FA14 FB07
FB15 JA11 JA15